

DOCKET NO.: 270934US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shingo ODAJIMA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/13485

INTERNATIONAL FILING DATE: October 22, 2003

FOR: WAX COMPOSITION AND PROCESS OF PRODUCING THE SAME

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-307983	23 October 2002
Japan	2003-346785	06 October 2003
Japan	2003-346888	06 October 2003
Japan	2003-351263	09 October 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/13485. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/5 506

PCT/JP 03/13485

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月23日

出願番号
Application Number: 特願2002-307983
[ST. 10/C]: [JP 2002-307983]

出願人
Applicant(s): 花王株式会社

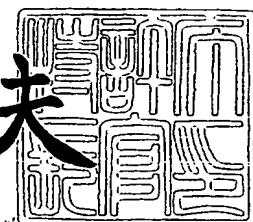
RECEIVED
12 DEC 2003
WIPO PCT

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P02-933
【提出日】 平成14年10月23日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 C09J107/00
【発明者】
【住所又は居所】 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所
内
【氏名】 小田嶋 信吾
【発明者】
【住所又は居所】 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所
内
【氏名】 一色 信之
【発明者】
【住所又は居所】 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所
内
【氏名】 大賀 英俊
【発明者】
【住所又は居所】 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社研究所
内
【氏名】 大塚 仁史
【特許出願人】
【識別番号】 000000918
【氏名又は名称】 花王株式会社
【代理人】
【識別番号】 100076532
【弁理士】
【氏名又は名称】 羽鳥 修

【選任した代理人】

【識別番号】 100101292

【弁理士】

【氏名又は名称】 松嶋 善之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013398

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902363

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ワックス組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ワックスを主体とする組成物の製造方法であって、該ワックスの融解完了温度未満の温度で、該ワックスと該ワックスと混合される被混合物に外力を加えて混合することを特徴とするワックス組成物の製造方法。

【請求項 2】 上記ワックスの融解完了温度未満の温度で該ワックスと上記被混合物を混合した後、その混合物を該ワックスの融解完了温度以上に加熱する請求項 1 記載のワックス組成物の製造方法。

【請求項 3】 上記被混合物として非晶性高分子を含み、混合時の温度が該非晶性高分子のガラス転移温度以上である請求項 1 乃至 2 記載のワックス組成物の製造方法。

【請求項 4】 上記非晶性高分子が、イソプレンゴムもしくは天然ゴムである請求項 3 記載のワックス組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ワックスを主体とする組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

防湿コーティング剤などのワックスを主体とする組成物を得る手段としては、従来は、主として組成物の成分を溶融状態で機械的に混合する方法（例えば、下記特許文献 1 参照。）、ワックスエマルジョンを用いて混合する方法（例えば、下記特許文献 2 参照。）が用いられてきた。しかし上記の方法では、以下の問題があった。

【0003】

溶融状態で機械的に混合する方法では、溶融状態のワックスの粘度が低いために、固体状または高粘度の物質との混合を行う場合は、これら被混合物へ充分な剪断力が加わらないために、各成分の均一な分散状態を得るのが困難であった。

ワックスエマルジョンを用いる方法では、エマルジョンを構成する成分の粒子サイズ以下で該成分を分散させることができないため、均一な分散状態の組成物を得ることが困難であった。

【0004】

【特許文献1】

特開2000-329123号公報

【特許文献2】

特開昭59-66598号公報

【0005】

従って、本発明の目的は、構成成分の分散が均一なワックスを主体とする組成物を低コストで製造することができるワックス組成物の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ワックスを主体とする組成物を、ワックスの融解完了温度未満の温度で混合することによって上記目的を達成し得ることを知見した。

【0007】

本発明は、上記知見に基づきなされたものであり、ワックスを主体とする組成物の製造方法であって、該ワックスの融解完了温度未満の温度で、該ワックスと該ワックスと混合される被混合物に外力を加えて混合することを特徴とするワックス組成物の製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、その好ましい実施形態に基づいて説明する。

【0009】

本発明のワックス組成物は、ワックスを主体としたものであり、被混合物として熱可塑性樹脂やエラストマー等の高分子物質、有機および無機の粉体などを選択することができる。具体的には、ワックスの溶融粘度に比べて高い粘度を有する粘稠な高分子物質を混合する場合や、粉体などの固体状物質をワックスに分散

させる場合に、本発明の製造方法が特に効果を発揮する。なぜなら、本発明の製造方法を適用することで、未溶融状態の高粘度のワックスを介して、被混合物に対して高い剪断力を加えることができるからである。

【0010】

本発明の製造方法は、ワックスの組成比が40wt%以上の場合に高い効果を得ることができ、好ましくは50wt%以上、さらに好ましくは60wt%以上の、ワックス相がマトリックスとなる系でより高い効果を得ることができる。

【0011】

前記ワックスには、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、石油系ワックス、合成ワックス等を用いることができる。

該植物系ワックスとしては、ライスワックス、カルナバワックス、木ろう、キヤンデリラワックス等が、該動物系ワックスとしては、みつろう、ラノリン、鯨ろう等が、該石油系ワックスとしては、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等が、該合成ワックスとしては、ポリエチレンワックス、フィッシャートロブッシュワックス等が、該鉱物ワックスとしては、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン等が挙げられる。これらのワックスはいずれも好ましく使用することができるが、十分な冷却能力を持つ混合機を使用できない場合には、混合時の剪断発熱による温度上昇でワックス中の低融点成分が融解してワックスの粘度が低下し、被混合物に十分な剪断力が加わらなくなるおそれがあるので、低融点成分が少ないワックスを用いることが好ましい。同様の理由で、非晶成分が少ないワックスを用いることが好ましい。ただし、ワックス組成物の用途によっては、生活温度範囲である程度の粘着性を必要とする場合があるので、混合に大きな影響を与えない範囲で、適度な量の低融点成分や非晶成分を含有することが好ましい場合もある。かかる観点から、JIS K 2235-5.3.2に記載の方法で測定された融点が40°C以上であるものが好ましく、60°C以上であるものがより好ましい。

【0012】

また、前記ワックス組成物に生分解性が要求される場合には、該組成物の構成成分として生分解度（JIS K 6950に定められた）が50%以上のものを

用いることが好ましく、60%以上のものを用いることがより好ましい。

【0013】

前記高分子物質は、ワックスの固体状態もしくは溶融状態の物性改質や機能付加等を目的として用いることができる。例えば、固体状態の力学強度（破断強度、衝撃強度、曲げ強度、柔軟性付与等）、他の材料への接着性向上や、溶融状態での溶融粘度向上等である。

【0014】

前記高分子物質としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等の結晶性高分子、未架橋のゴムやポリエステル系、ポリアミド系、ポリスチレン系、ポリ（メタ）アクリル系の共重合体等の非晶性高分子若しくは低結晶性高分子等が挙げられる。ただし、混合する高分子物質を微細に分散するためには、結晶性高分子の場合にはワックスの融解終了温度以下である所望の混合温度において溶融するものが好ましく、非晶性高分子の場合にはワックスの融解終了温度以下である所望の混合温度以下にガラス転移温度を有するものが好ましい。

【0015】

具体的には、前記結晶性高分子としては、エチレン- α オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、ポリカプロラクトン、ポリブチレンテレフタレートアジペート、ポリブチレンサクシネートアジペート等の融点の低い高分子、前記非晶性高分子としては、イソプレンゴム、天然ゴム、ポリd, l-乳酸等であり、これらを単独若しくは複数選択して用いることが出来る。

【0016】

前記ワックス組成物に生分解性が要求される場合には、物性改質に高い効果を有する生分解性の高分子として、上記の中でも特に天然ゴム又は合成イソプレンゴムが好ましく用いられる。ワックスと、天然ゴム又は合成イソプレンゴムとの混合において、本発明の製造方法は非常に高い効果を発現し、従来得られなかつた物性改質効果を有する組成物を、溶剤等を用いることなしに得ることができる。ワックスと天然ゴム又は合成イソプレンゴムを本発明の方法により混合するこ

とで、天然ゴム又は合成インプレンゴムをワックス中に極めて均一に混合させることができが可能となり、ワックスの溶融粘度を非常に高くしたり、ワックス融点以下でのワックスの脆さを大きく改善するなどの効果が得られる。

前記高分子物質は、単独で使用することもでき、二種以上を併用することもできる。

【0017】

また、本発明の製造方法を用いると、コーンスターク、デンプン、各種高分子粉体などの有機粉体や、酸化チタン、タルク、雲母、スメクタイト、シリカ等の無機粉体もワックス中に均一に分散することができる。特に、疎水性の高いワックス中に、親水性の比較的高い粉体を分散させる場合、ワックスの融点以上では粉体が凝集してしまい細かな分散が不可能であるが、本発明の製造方法を用いることで高い分散性を得ることが可能となる。

【0018】

本発明のワックス組成物には、混合に影響を与えない範囲で、酸化防止剤、着色剤、分散助剤、その他必要に応じて適宜添加剤等を含ませることもできる。

【0019】

なお、外力を加えて混合する場合には、通常、各種の混練機の機械力を使用する。

【0020】

次に、本発明のワックス組成物の製造方法を説明する。

【0021】

本発明のワックス組成物の製造方法は、前記ワックスと前記被混合物とを該ワックスの融解完了温度未満の温度、好ましくはDSC測定により得た融解曲線から求めた溶融ピーク温度以下の温度で混練機によって混合して組成物を得る。溶融ピークが複数ある場合は、最も大きなピークのピーク温度以下で混合することが好ましい。該ワックスの融点以上の温度で該ワックスと該被混合物とを混合すると、ワックスの融解によりワックスの粘度が急激に低下するため、被混合物に十分な剪断力が加わらないために、混合が不十分となり均一な組成物を得ることが困難となる。ワックスの融解完了温度未満の温度で混合することで、未溶融状

態のワックスの結晶が残っているため、ワックスを見かけ上高粘度の流動体として扱うことができるので、一般的に行われているプラスチック材料のコンパウンドと同様の方法により、ワックスと被混合物の混合を行うことができる。

【0022】

最適な混合温度は、被混合物の物性に合わせて、上記の混合温度の中から適宜選択することができる。例えば、被混合物が非晶性高分子である場合は、非晶性高分子のガラス転移温度以上で混合することが好ましい。被混合物が結晶性高分子である場合は、非晶性高分子の融点以上の温度であることが好ましい。被混合物が無機又は有機の粉体である場合は、粉体の均一分散を行いやすいよう、ワックスの融解完了温度よりも十分に低い温度（例えば、ワックスの融解開始温度よりも低い温度）で混合することが好ましい。ただし、ワックスのガラス転移温度よりも低い温度での混合は、ワックスが硬過ぎて、分散状態が悪化したり、混合装置に過度の負荷がかかるなどの悪影響がでる場合があるので、ワックスのガラス転移温度以上で混合することが好ましい。また、ワックスや被混合物の温度依存性を良く考慮し、上記の好ましい範囲の中でも、両者の物性が混合に最適な状態になるように混合温度を調整することが好ましい。

【0023】

本発明におけるワックスの融解完了温度、融解ピーク温度は、例えば、以下の方法で求めることができる。

測定機：セイコー電子工業（株）の型式DSC220

試料容器：品番PN/50-020（アルミ製オープン型試料容器、容量15μl）および品番PN/50-021（アルミ製オープン型試料容器クリンプ用カバー）

試料重量：約10mg

昇温速度、降温速度：5℃/min

測定温度範囲：用いるワックスに応じて、最適な範囲を選択する。融解完了温度および融解ピーク温度は、一度融解させた後に5℃/minの速度で結晶化させた後、再度5℃/minの速度で昇温させたときのデータを使用して求める。

具体例を挙げると、 [昇温過程] -30℃→130℃、 [降温過程] 1

30℃(5分間保持)→30℃、[2nd昇温過程]→30℃→130℃と連続して測定を行い、2nd昇温過程のデータを使用する。

融解完了温度：図1に示すように、融解ピークの高温側のベースラインの接線と、ピークの高温側傾斜ラインの1/5ピーク高さに位置する点の接線とが交差する点の温度を融解完了温度とする。複数のピークが存在する場合は、最も高温側に位置するピークを選択して、融解完了温度を求める。

主ピーク温度：融解曲線のピークの温度を上記データから求める。複数のピークを持つ場合は、融解熱量の最も大きなピークを選択し、それを融解ピーク温度とする。

【0024】

前記ワックスと前記被混合物との混合条件は、特に制限されないが、ワックスの結晶が残っている状態での混合になるため、粘度の高い材料の混合に用いられる混合装置を用いることが好ましく、また均一な混合状態を得るためにワックス融解完了温度以下の最適な温度に制御する必要があるので、混合容器が低温に制御できる仕様となっていることが好ましく、さらにはローターやスクリューなどの可動部も冷却できる仕様が好ましい。かかる観点から、加圧ニーダー、オーブンニーダー、2軸混練機、ロール混練機を用いて混合することが好ましい。

【0025】

上記の方法で得た組成物は、混合の工程中に気泡を含むことがあるので、その気泡を抜くための脱泡を行うこともある。脱泡には一般的な方法を用いることができる。例えば、減圧下にある恒温槽中でワックスの融解温度以上に保持する方法、減圧手段を持つニーダーなどの混合装置を用いて減圧下でワックスの融解温度以上で混合する方法などが用いられる。

【0026】

2軸混練機などの押出機による混合を行う場合には、ワックス融解完了温度以下に制御した混合ゾーンの後ろに、ワックスの融解温度以上に加熱した減圧ゾーンを設けて脱泡するという方法も選択できる。複数の2軸押出機、または2軸押出機と単軸押出機を組み合わせて、それぞれで混合と脱泡を行うことも可能である。もちろん、用途もしくは混合以降の加工内容によっては、脱泡の必要がない

場合もある。

【0027】

また、被混合物として天然ゴムやイソプレンゴムなどを用いる場合は、ワックスと被混合物との分散状態をより均一にするために得られた前記組成物を前記ワックスの融解温度以上に加熱することが好ましい。

【0028】

本発明の製造方法によれば、前記本発明のワックス組成物を短時間で収率よく製造することができ、被混合物をワックス中に均一に分散することができる。特に、ワックスと天然ゴムもしくはイソプレンゴムとの混合を行った場合には、ワックスが未溶融の状態であっても極めて均一な分散が可能となる。

【0029】

本発明の製造方法で得られるワックス組成物は、ワックスを主体とする防湿性組成物や接着用組成物として特に好ましく用いられる。

【0030】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、本発明は本実施例に何等制限されるものではない。

【0031】

下記実施例1～3及び比較例1、2のようにしてワックス組成物を作製した。そして、該組成物について、下記のように分散の均一性を評価した。分散性の評価は、該組成物をワックスの融点以上に加熱して脱泡した後、溶融状態のまま5mm程度の厚みに伸ばして目視により粒状の被混合物の存在の有無を確認する方法を行った。なお、前記粒状物は未分散状態であると判断した。

【0032】

【実施例1】

東洋精機製作所（株）製ラボプラストミル（30C150型）の混練容器に、マイクロクリスタリンワックス（日本精端（株）製、品番「Hi-Mic-1070」、融解完了温度86℃、主ピーク温度44℃）44gと素練りした未加硫の天然ゴム（以下、単に天然ゴムという。）11gを入れ、回転数30rpmで

10分間混練を行った。材料投入前の混練容器内の温度計の表示温度は22℃であった。また、混練機のヒーターは全てOFFの状態で最後まで混合を行った。混練終了時の混練容器内の温度計の表示温度は37℃であった。

【0033】

得られた組成物は、気泡を含んだ白色のもので、各成分の分散が均一であることが確認できた。得られた組成物を110℃、窒素気流、-500mmHgの乾燥機中で脱泡し、溶融状態で再度分散状態を確認したところ、透明で均一な組成物であり、未分散の天然ゴムの存在は確認できなかった。

【0034】

〔実施例2〕

実施例1において、天然ゴムをイソプレンゴム（日本ゼオン（株）製、品番Nipol-IR2200）に代えて、実施例1と同様の方法でワックス組成物を得た。混練終了時の混練容器内の温度計の表示温度は39℃であった。ヒーターOFFの状態での混練を行った後、そのまま混合容器のヒーターを85℃に上げて、さらに7.5分間の混練を行った。溶融状態のまま分散状態を確認したところ、85℃での混練により組成物中の気泡は抜け、透明で均一な組成物であり、未分散のイソプレンゴムの存在は確認できなかった。

【0035】

〔実施例3〕

（株）森山製作所製の加圧ニーダー（DS0.3-3型）を用い、加圧ニーダーの混練容器にマイクロクリスタリンワックス（日本精蠅（株）製、品番「Hi-Mic-1070」）1800gと、イソプレンゴム（日本ゼオン（株）製、品番Nipol-IR2200）600gを入れ、回転数20rpmで5分間混練を行い、次いで同じワックス600gを追加投入してさらに10分間の混練を行った。混練は、混合容器及びローターに10℃の冷却水を流し、ヒーターは全てOFFの状態で行った。混練中の混合物の最高温度は37℃で（混合容器内の温度計の表示温度）、混練終了後の組成物の温度を接触式温度計で直接測定したところ、36～42℃であった。

【0036】

得られた組成物は、気泡を含んだ白色のもので、均一な分散状態であることが確認された。得られた組成物を実施例1と同じ方法で脱泡し、溶融状態で再度分散状態を確認したところ、透明で均一な組成物であり、未分散のイソプレンゴムの存在は確認できなかった。

【0037】

【実施例4】

実施例3と同様の方法で、マイクロクリスチルワックス（日本精蠟（株）製、品番「Hi-Mic-1070」）を、マイクロクリスチルワックス（日本精蠟（株）製、品番「Hi-Mic-1080」、融解完了温度86℃、主ピーク温度59℃）に代えて混練を行った。混練中の混合物の最高温度は45℃で（混合容器内の温度計の表示温度）、混練終了後の組成物の温度を接触式温度計で直接測定したところ、37～50℃であった。

【0038】

得られた組成物は、気泡を含んだ白色のもので、均一な分散状態であることが確認できた。得られた組成物を実施例1と同じ方法で脱泡し、溶融状態で再度分散状態を確認したところ、透明で均一な組成物であり、未分散のイソプレンゴムの存在は確認できなかった。

【0039】

【比較例1】

混合容器のヒーターを90℃にした以外は、実施例1と同様の方法で混合を行った。ワックスが融解により粘度が大きく低下したために、分散されないままの天然ゴムがローターと混合容器に貼り付いた状態となり、混練を続けてもその状態に変化はなかった。

【0040】

【発明の効果】

本発明によれば、各成分の分散が均一なワックスを主体とする組成物を、短時間且つ低成本で収率よく製造する方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

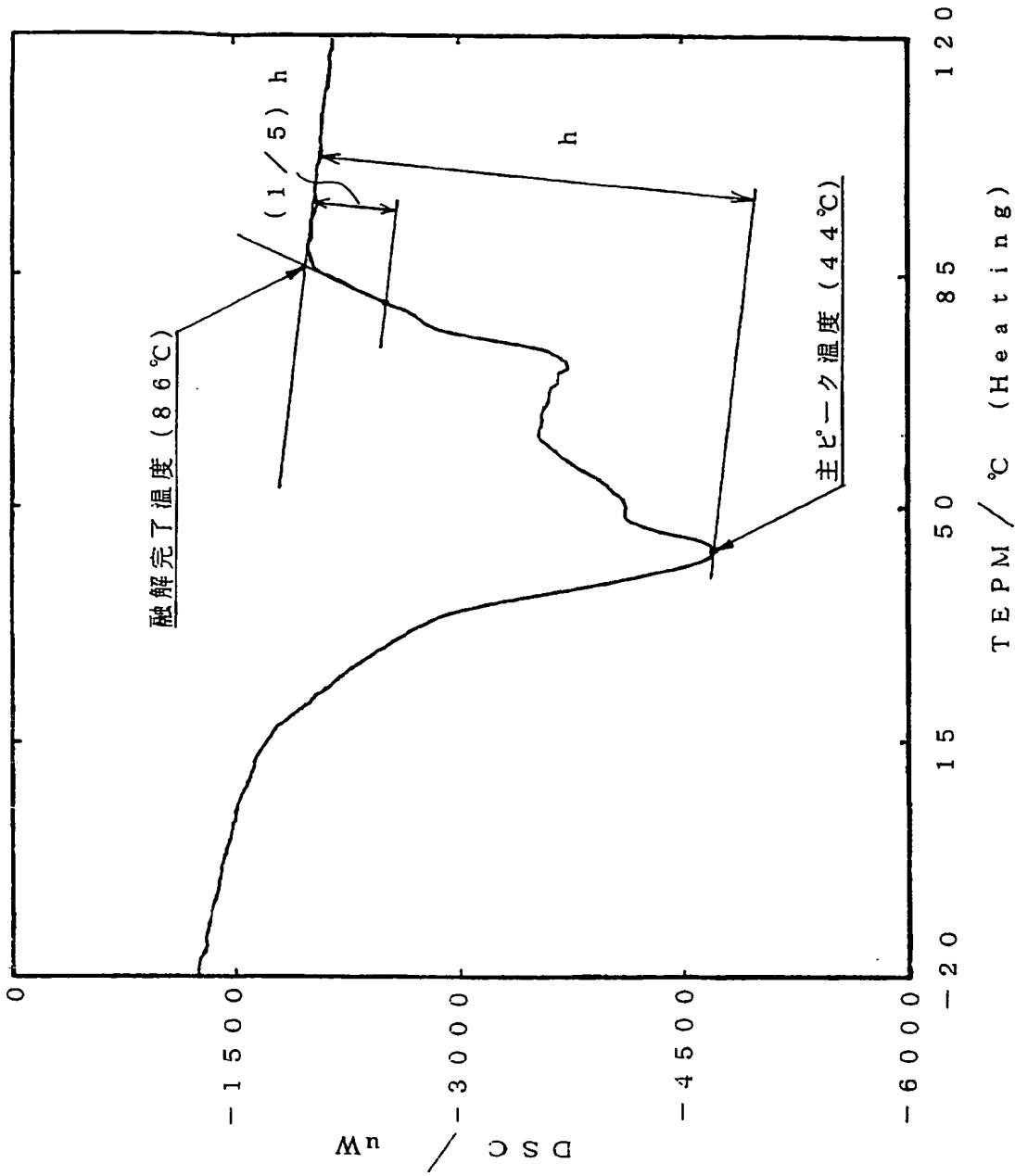
【図1】

DSC測定結果から融解完了温度、融解ピーク温度を求める説明図である。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 構成成分の分散が均一なワックスを主体とする組成物を低成本で製造することができるワックス組成物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 ワックスを主体とする組成物の製造方法であって、該ワックスの融解完了温度未満の温度で、該ワックスと該ワックスと混合される被混合物に外力を加えて混合することを特徴とする。上記ワックスの融解完了温度未満の温度で該ワックスと上記被混合物を混合した後、その混合物を該ワックスの融解完了温度以上に加熱するすることが好ましい。また、上記被混合物として非晶性高分子を含み、混合時の温度が該非晶性高分子のガラス転移温度以上であることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2002-307983

出願人履歴情報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社